

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331092

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

---

(51)Int.Cl. C08L101/00  
C08K 3/00

---

(21)Application number : 06-231749 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 27.09.1994 (72)Inventor : KAWA MANABU

---

(30)Priority

Priority number : 06 77641 Priority date : 15.04.1994 Priority country : JP

---

**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition excellent in mechanical strength and rigidity with its toughness retained, small in specific gravity increment, having excellent moldability such as good molded surface characteristics and melt fluidity and low molding shrinkage, also capable of presenting high transparency when a transparent thermoplastic resin such as represented by esp. aromatic polycarbonate resin is used as matrix.

CONSTITUTION: This composition comprises an interlaminar compound with a reactive functional group-bearing cation-exchangeable laminar silicate as host and an organic onium ion as guest and a thermoplastic resin reactive with the reactive functional group with the content of the interlaminar compound at 0.1-20wt.% in terms of inorganic ash. Another version of this composition comprises an aromatic polycarbonate resin and a laminar silicate with the inorganic ash content at 0.25-10wt.%. This composition also satisfies the relationship:  $P \times A \geq 20$  (where,  $P(\%)$  is the parallel transmittance of parallel visible light through a molded product 3mm thick derived from this composition; and  $A$  is inorganic ash content (wt.%)).

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 15.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3269277

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 3 1 0 9 2

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 12 月 19 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L101/00	LTB			
C08K 3/00	KAA			

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平 6 - 2 3 1 7 4 9
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 27 日
(31) 優先権主張番号	特願平 6 - 7 7 6 4 1
(32) 優先日	平 6 (1994) 4 月 15 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	0 0 0 0 0 5 9 6 8 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
(72) 発明者	加和 学 神奈川県横浜市緑区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化成株式会社総合研究所内
(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物と、反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂とを含有し、層間化合物を無機灰分量として 0.1 ~ 20 重量% 含む熱可塑性樹脂組成物、及び、芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量が 0.25 ~ 10 重量% であり、熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 3 mm の成形品に対する平行可視光線の平行透過率 P (%) と無機灰分量 A (重量%) との積が下記式 a を満たす熱可塑性樹脂組成物。

【数 1】  $P \times A \geq 20 \cdots (a)$

【効果】 強度や剛性に優れ、靱性を損なわず、かつ比重の増加が少なく、良好な成形表面性や溶融流動性、低い成形収縮率のような優れた成形性を有する。また、特に芳香族ポリカーボネート樹脂に代表される透明な熱可塑性樹脂をマトリックスとした場合、優れた透明性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物と、該反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂とを含有し、該層間化合物を無機灰分量として 0.1 ~ 20 重量% 含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物と、該反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂とを含有し、該層間化合物を、熱可塑性樹脂 100 重量部に対し 0.1 ~ 50 重量部含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 反応性官能基が珪素原子を含む共有結合連鎖を介して層状珪酸塩に結合していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 反応性官能基がアミノ基又はエポキシ基であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂及び芳香族ポリカーボネート樹脂のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量が 0.25 ~ 10 重量% であり、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 3 mm の成形品に対する平行可視光線の平行透過率  $P$  (%) と無機灰分量  $A$  (重量%) との積が下記式  $a$  を満たすことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【数 1】  $P \times A \geq 20 \cdots (a)$

【請求項 7】 層状珪酸塩が、芳香族ポリカーボネートと反応しうる反応性官能基を有し、該反応性官能基が珪素原子を含む共有結合連鎖を介して層状珪酸塩に結合していることを特徴とする請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 芳香族ポリカーボネートと反応しうる反応性官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 層状珪酸塩が、陽イオン交換性層状珪酸塩であって、該陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし、有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を形成していることを特徴とする請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の各成分を配合し、熔融混合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性樹脂と該熱可塑性樹脂マトリックスに極めて均一に分散した層状珪酸塩あるいは層間化合物からなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱可塑性樹脂材料の強度や剛性を高めたり寸法精度を高める目的で、様々な充填材、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカー等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリン、ウオラストナイト等の無機粉体の配合が行われてきている。しかし、これらの方法は強度や剛性を高めるものの、靱性を損なう欠点、比重が増す欠点、表面外観が低下するといった欠点があった。こうした充填材の混合における欠点は、一般に充填材の分散不良あるいは分散物のサイズが大き過ぎること、及びマトリックス樹脂との界面の接着不良に起因するものと考えられており、こうした観点から充填材の表面処理や微粉化、形状の工夫等様々な試みがなされてきた。

【0003】 例えば、特開昭 61-266461 号公報には、界面の接着向上の試みとして、ポリフェニレンスルフィド樹脂にシランカップリング剤で処理した珪酸及び／又は珪酸塩を配合することにより、未処理品に比べ機械的物性や耐湿性が向上することが記載されているが、その分散サイズは比較的大きく成形表面性に問題があった。

【0004】 また、分散サイズの低減の試みとして、熱可塑性樹脂マトリックスに対し、陽イオン交換能を有する層状珪酸塩に有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物を分散する方法が提案されており、例えば、ポリアミド樹脂については特開昭 48-103653 号公報、特開昭 51-109998 号公報、特開昭 58-35542 号公報、特開昭 62-74957 号公報、特願平 5-245199 号において、芳香族ポリエステル樹脂については特開平 3-62846 号公報、特願平 5-245200 号において、それぞれ開示されている。これらの技術により層状珪酸塩は極めて微細に分散され、少量の添加量での強度・剛性の顕著な向上や良好な成形表面性が達成されるが、靱性の保持は必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】 更に、特開平 4-80259 号公報、特開平 4-178459 号公報には、ポリアミド樹脂とこれに均一に分散した層状珪酸塩の系に、ヒンダードフェノール系化合物やシランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤等を添加してなる延伸ポリアミドフィルム用樹脂組成物が開示されている。しかし、これらの添加剤の混合方法は、ポリアミドに層状珪酸塩を均一に分散させた組成物への混合、ポリアミドへの層状珪酸塩分散時の同時混合等、いずれもポリアミドマトリッ

スに対する混合であり、フィルム延伸時の透明性低下をの抑制においては必ずしも十分でなかった。

【0006】特開平5-194851号公報には、ポリアリーレンスルフィド分子に含まれる官能基との反応性を有する有機オニウムイオンやシラン化合物を、それぞれイオン結合や共有結合させた有機変性層状珪酸塩を、ポリアリーレンスルフィドと接触及び反応させることにより得られる樹脂組成物が開示されている。こうした接触及び反応をポリアリーレンスルフィド溶液において行った場合には珪酸塩層が均一に分散し、機械的強度や弾性率及び熱変形温度が上昇するものの、このような溶液中での反応によると熔融粘度の上昇を来す場合があるだけでなく、有機変性層状珪酸塩の分散を熔融混練等の無溶媒の条件にて行った場合には分散性は不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、熱可塑性樹脂の強度や剛性等を改良する目的で様々な無機充填材の使用が提案されてきたが、材料の靱性の保持は必ずしも満足できるものではなく、また、熔融流動性改良の要請は依然としてあり、寸法精度の改良の点においても特に繊維状充填材の配合での異方性の問題が残されており、更に透明なマトリックス樹脂において強度や剛性の改良と透明性保持の両立は達成は困難であった。本発明の目的は、強度や剛性に優れると同時に靱性、特に延性に優れ、かつ比重の増加が少なく成形表面外観や熔融流動性に優れ、しかも寸法精度が等方的に改良された熱可塑性樹脂組成物、更に機械的強度、剛性、靱性、成形性、透明性の優れた層状珪酸塩を含有する熱可塑性芳香

表-1

有機官能基	: 反応性熱可塑性樹脂
アミノ基	; 酸変性されたPPO・PO・PSt系各樹脂、PAR樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、PC樹脂
エポキシ基	; ポリアミド樹脂、酸変性されたPPO・PO・PSt系各樹脂、PAR樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、PPE樹脂、PAS樹脂、PC樹脂
カルボキシル基	; エポキシ変性されたPPE・PO・PSt系各樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、PAR樹脂、PPE樹脂、PAS樹脂、PC樹脂
メルカプト基	; エポキシ変性されたPPE・PO・PSt系各樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、PAR樹脂、PPE樹脂、アクリル樹脂、PC樹脂
炭素-炭素不飽和結合	; ポリブタジエン、ポリイソブレン、PPE樹脂、PO樹脂、アクリル樹脂、PAS樹脂
ニトロ基	; PAS樹脂
アルコキシリル基	; ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、PAR樹脂、

族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物と、該反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂とを含有し、該層間化合物を無機灰分量として0.1~20重量%含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、及び、芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量が0.25~10重量%であり、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ3mmの成形品に対する平行可視光線の平行透過率P(%)と無機灰分量A(重量%)との積が下記式a

【0009】

【数2】 $P \times A \geq 20 \cdots (a)$

を満たすことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に存する。以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明における層状珪酸塩の反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂(以下、反応性熱可塑性樹脂とも称する。)は、反応性官能基を有する層状珪酸塩との任意の混合過程において該官能基と反応しうるものであればその種類、組成、及び相分離の有無等特に制限は無い。本発明における反応性官能基とこれと反応しうる反応性熱可塑性樹脂成分との組み合わせの例を表-1に例示する。

【0010】

【表1】

PC樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、PPE樹脂、  
PAS樹脂

PPE樹脂 : ポリフェニレンエーテル樹脂

PO樹脂 : ポリオレフィン樹脂

PSt系樹脂 : ポリスチレン系樹脂 (例えばABS樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン系エラストマー等)

PAR樹脂 : ポリアリレート樹脂

PC樹脂 : 芳香族ポリカーボネイト樹脂

PAS樹脂 : ポリアリーレンスルフィド樹脂

【0011】これらの組み合わせのうち、反応性官能基としてアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基を用いるのがその効果及び幅広い熱可塑性樹脂マトリックスへの適用性の点で好ましく、更に反応の容易性の点でアミノ基及び/又はエポキシ基を用いるのがより好ましい。また反応性官能基と反応しうる熱可塑性樹脂としては反応性及び機械的物性の改良の点から、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、芳香族ポリカーボネイト樹脂等が挙げられる。

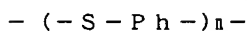
【0012】本発明におけるポリアミド樹脂としては、主鎖中にアミド結合 ( $-NHCO-$ ) を含む加熱溶融できる重合体である。好適なポリアミド樹脂として、ポリテトラメチレンアジバミド (ナイロン46)、ポリカプロラクタム (ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド (ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド (ナイロン612)、ポリウンデカノラクタム (ナイロン11)、ポリドデカノラクタム (ナイロン12)、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、共重合成分として二量体化脂肪酸を含む共重合ポリアミド、及びこれらのうち少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分を含むポリアミド共重合体並びにこれらの混合物などが挙げられる。この中でナイロン6、ナイロン66はそれ自身が靱性と剛性のバランスに優れているため特に好適である。かかるポリアミドの原料は、ジアミンとジカルボン酸、ラクタム類、又は重合可能な $\omega$ -アミノ酸類、ジアミンとジカルボン酸からなる塩、及びこれら原料のオリゴマーである。こうしたポリアミド原料の具体例は、特願平5-245199号等に詳述されているとおりであるが、ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、キシリレンジアミン類等が、ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、二量体化脂肪酸類等が、ラクタム類として

はカプロラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム等が、重合可能な $\omega$ -アミノ酸類としては6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が代表的なものとして挙げられる。これら各種のポリアミド樹脂又はポリアミド原料は数種組み合わせ用いても良い。なお、これらのポリアミド樹脂の分子量には特に制限はないが、通常1g/dl濃度の濃硫酸溶液での25℃における相対粘度 $\eta_{rel}$ が0.9~6.0であり、靱性と成形性の点から好ましくは1.0~5.0である。

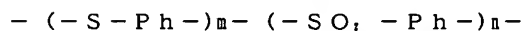
【0013】本発明におけるポリフェニレンエーテル樹脂としては、ベンゼン環残基がエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱溶融できるものである。これらはフェノール類又はその反応性誘導体を原料として、公知の方法、例えば酸化カップリング触媒を用いた酸素又は酸素含有ガスによる酸化カップリング重合等で製造される。該フェノール類及び重合触媒等の具体例は例えば特開平4-239029号公報等に詳述されているが、代表的なフェノール類としてはフェノール、 $\alpha$ -クレゾール、2,6-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3,6-トリメチルフェノール等のメチルフェノール類等が挙げられ、これらフェノール類は単独あるいは2種以上の組み合わせとして用いても良い。最も一般的なポリフェニレンエーテル樹脂としてはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、又はこれを主構造とする共重合体が挙げられるが、2種以上のポリフェニレンエーテル樹脂を含む混合物も使用できる。また、本発明の目的を逸脱しない範囲で、溶融流動性改善の目的でポリスチレン樹脂を配合した相溶性混合物とすることも可能である。本第一発明に用いられるポリフェニレンエーテル樹脂の分子量には特に制限はないが、通常0.6g/dl濃度のクロロホルム溶液の25℃での極限粘度 $[\eta]$ が0.2~0.6dl/gであり、靱性及び成形性の点からより好ましくは0.35~0.55dl/gである。

【0014】本発明における芳香族ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体との縮合反応により得られる芳香環を主鎖中に有するポリエステルである。芳香族ポリエステル原料及び芳香族ポリエステルの具体例については、例えば特開平5-245200号公報に詳述されているが、代表的な原料としてジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が、ジオールとしてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジジオール、分子量400~6,000の長鎖グリ

コール等がそれぞれ挙げられる。代表的な芳香族ポリエステルを列挙すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリ(エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート/ブチレンイソフタレート)共重合体等のポリアルキレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート等が挙げられる。このうち本発明において好適に用いられるのは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレートであり、最も好適に用いられるのは、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートである。本発明で用いられる芳香族ポリエステルの分子量には特に制限はないが、通常フェノールとテトラクロ



(b)



(c)

【0017】本発明に用いられるポリアリーレンスルフィド樹脂の分子量に特に制限はないが、通常は重量平均分子量にして10,000~500,000の範囲であり、靱性及び成形性の点からより好ましくは30,000~300,000の範囲である。該重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求めることができ、例えばポリフェニレンスルフィドの場合には1-クロロナフタレンを展開溶媒として用いることができる。

【0018】本発明における酸変性ポリオレフィン樹脂としては、ポリオレフィン骨格、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリイソブレン、エチレン-イソブレン共重合体等にカルボキシル基含有化合物ををグラフト、又は不飽和カルボン酸類を共重合したものである。カルボキシル基含有化合物のグラフトは公知の方法、例えば有機過酸化物の存在下不飽和カルボン酸及び/又はその無水物を溶融混合して行われる。好適な不飽和カルボン酸としては無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が挙げられる。本第一発明において好適に用いられるポリオレフィン骨格としては靱性及び剛性のバランスからポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体が挙げられる。また製造の容易性から好ましいカルボキシル基の導入方法は、有機過酸化物存在下での無水マレイン酸の溶融混合によるグラフト反応である。例えば無水マレイン酸のグラフトの場合、グラフト量は未反応無水マレイン酸をアセトン等の適切な溶剤で抽出除去した後赤外吸収スペクトル(IR)によりカルボキシル基由来の吸収

ロエタンとの重量比1:1の混合溶媒を使用し濃度1g/dlとし30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.5の範囲であり、靱性及び成形性の点からより好ましくは0.7~2.5の範囲である。

【0015】本発明におけるポリアリーレンスルフィド樹脂としては、芳香族残基がチオエーテル結合を介して結ばれた重合体であり加熱溶融できるものである。こうした重合体構造の具体例と製造方法は例えば特開平5-194851号公報に詳述されているが、本発明において好適に用いられる主鎖構造は、ポリフェニレンスルフィド(下記式b)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(下記式c)である。ここでPhはフェニレン基を、mとnは各構造の繰返しを意味する自然数であり式cにおいてmとnで表される各繰返し単位はランダム配列あるいはブロックを構成する配列いずれであっても良い。

【0016】

【化1】

強度の定量により決定でき、通常0.01~0.8重量%、反応性の点から好適には0.03~0.8重量%、架橋や分子鎖切断等のポリオレフィン骨格の変質を抑制する観点から更に好適には0.03~0.6重量%、最も好適には0.05~0.5重量%である。

【0019】本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂としては、多価フェノール類を共重合成分として含有しても良い1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカーボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される。ビスフェノール類としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

【0020】シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-

3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジベンジルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、

【0021】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン等が挙げられる。この中で代表的なものは、ビスフェノールA、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン等であり、最も一般的にはビスフェノールAが用いられる。多価フェノール類は、芳香族ポリカーボネート樹脂のレオロジー的性質を変化させたり表面摩耗特性を改良する目的で共重成分として用いられ、例えば1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタ等のトリスフェノール類等が挙げられる。本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法に制限はないが、ビスフェノール類のアルカリ金属塩と求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体とを原料とし生成ポリマーを溶解する有機溶剤とアルカリ水との界面にて重縮合反応させる界面重合法、ビスフェノール類と求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体とを原料としピリジン等の有機塩基中で重縮合反応させるピリジン法、ビスフェノール類とビスアルキルカーボネートやビスアリールカーボネート等の炭酸エステルとを原料とし熔融重縮合させる熔融重合法が一般に知られている。ここで界面重合法とピリジン法で用いられる求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体としては、ホスゲン、カルボジイミダゾール等が挙げられ、中でもホスゲンが入手容易性から最も一般的である。熔融重合法に用いられる炭酸エステルの具体例については、例えば特願平4-214282号等に詳しく記載されている通りであるが、好適なものはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアリールカーボネート、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートである。本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量には特に制限はないが、通常は40℃のテトラヒドロフラン(THF)溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、単分子量分散ポリスチレンを対照としての重量平均分子量 $M_w$ が15,000以上、靱性や成形容易性から好ましくは20,000~80,000程度が適当である。

【0022】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、

反応性熱可塑性樹脂を2種以上含んでも良く、また反応性官能基と反応しない熱可塑性樹脂等を含んでもよい。熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂マトリックス中の反応性熱可塑性樹脂の総含量は通常30~100重量%、剛性の向上の点から好ましくは50~100重量%、更に好ましくは60~100重量%である。

【0023】上記熱可塑性樹脂マトリックスにおける反応性熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じて任意の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを用いることができ、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、無水マレイン酸を共重合したポリスチレン樹脂、エポキシ基を有する化合物で変性されたポリスチレン樹脂、芳香族ポリカーボネートポリシロキサン共重合体、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、ポリスチレン-ポリブタジエンブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-水素添加ポリブタジエンブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体(SEP)、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、酸無水物基またはエポキシ基を有する化合物で変性されたSBS、SEBS、SEP等のスチレン系熱可塑性エラストマー、アクリルゴム、コア-シェル型アクリルゴム、MBSゴム等が挙げられる。

【0024】本発明における陽イオン交換性層状珪酸塩としては、Al、Mg、Li等を含む八面体シート構造を2枚のSO<sub>3</sub><sup>-</sup>四面体シート構造がはさんだ形の2:1型が好適でありその単位構造である1層の厚みは通常9.5オングストローム程度である。具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スチブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、パーミキュライト、フッ素パーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものでも合成されたものでも良い。

【0025】これらの陽イオン交換性層状珪酸塩の陽イオン交換容量(CEC)は通常30ミリ当量/100g以上とするが、好適には50ミリ当量/100g以上、さらに好適には70ミリ当量/100g以上であるのが望ましい。陽イオン交換容量は、メチレンブルーの吸着量測定により求めることで測定される。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g未満では、層間への有機オニウムイオンのインターカレーション量が不十分となり熱可塑性樹脂への分散性が低下し、熱可塑性樹脂組成物

の強度や剛性の上昇が十分でなく成形表面外観も悪くなる。陽イオン交換容量や入手容易性からこれらの層状珪酸塩の中でも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好適に用いられ、特に入手容易性からはベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトが、純度の点ではLi型フッ素テニオライト（下記式d）、Na型フッ素テニオライト（下記式e）、Na型四珪素フッ素雲母（下記式f）等の膨潤性フッ素雲母が本発明には最適である。なお、式d、e、fは理想的な組成を示したものであり、厳密に一致している必要はない。

【0026】

【化2】

$\text{LiMg: Li (Si, O)}_x \text{F}_z$  (d)

$\text{NaMg: Li (Si, O)}_x \text{F}_z$  (e)

$\text{NaMg: (Si, O)}_x \text{F}_z$  (f)

【0027】本発明における反応性官能基を有する層状珪酸塩及び反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩は、層状珪酸塩に含まれるシラノール基（ $-\text{Si}-\text{OH}$ ）との反応性を有する構造とアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基等の反応性官能基とを兼備する化合物（以下、官能化試剤と称する）を層状珪酸塩に接触させることにより製造される。

【0028】シラノール基との反応性を有する構造として、下記一般式gで示される塩素-珪素結合、臭素-珪素結合、沃素-珪素結合等のハロゲン-珪素結合、下記一般式hで示されるアルコキシ-ホウ素結合、アルコキシ-アルミニウム結合、アルコキシ-珪素結合、アルコキシ-チタン結合、アルコキシ-ゲルマニウム結合、アルコキシ-ジルコニウム結合、アルコキシ-スズ結合、アルコキシ-鉛結合等の加水分解性を有する酸素-金属結合、下記一般式iで示される珪素-窒素-珪素結合等を有するものが挙げられる。

【0029】

【化3】

$\text{X-Si}$  (g)

$\text{R-O-M}$  (h)

$\text{Si-HN-Si}$  (i)

【0030】ここで、式gのXはハロゲン原子を、式hのRは、通常炭素数6以下のアルキル基、好ましくは炭素数4以下のアルキル基、更に好ましくはメチル基又はエチル基を、Mはホウ素、アルミニウム、珪素、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、スズ、鉛のいずれかの元素を表す。これらの構造のうち、構造の安定性、取扱いの容易性、経済性の点からは、塩素-珪素結合、アルコキシ-珪素結合、珪素-窒素-珪素結合が好ましく、アルコキシ-珪素結合が最も好ましい。

【0031】こうした構造を有する官能化試剤の具体例

としては、塩素-珪素結合を有するものとしては、3-グリシジルオキシプロピルジメチルクロロシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルクロロシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリクロロシラン等のエポキシ基を有するクロロシラン類、トリクロロシリル酢酸、3-トリクロロシリルプロピオン酸、5-カルボキシヘキシルジメチルクロロシラン等のカルボキシル基を有するクロロシラン類、3-メルカプトプロピルジメトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、4-メルカプトフェニルジメチルクロロシラン等のメルカプト基を有するクロロシラン類、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、4-ビニルフェニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン等の炭素-炭素不飽和結合を有するクロロシラン類、3-ニトロプロピルジメチルクロロシラン、4-ニトロフェニルジメチルクロロシラン、3-ニトロプロピルトリクロロシラン等のニトロ基を有するクロロシラン類等が挙げられる。アルコキシ酸素-珪素結合を有するものとしては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシラン類、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシシラン類、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基を有するアルコキシシラン類、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等の炭素-炭素不飽和結合を有するアルコキシシラン類、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン等のニトロ基を有するアルコキシシラン類、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類等が挙げられる。珪素-窒素-珪素結合を有するものとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(3-グリシジルオキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン等のジシラザン類が挙げられる。

【0032】これらの官能化試剤の層状珪酸塩への接触



方法には特に制限はないが、通常無溶媒あるいは極性溶媒中での混合により行われ、該試剤の導入効率を向上させる目的で混合温度を上昇させると好ましい場合もある。またいずれの場合も官能化試剤の加水分解の過度の進行を防ぐためには無水条件とするのが望ましい。極性溶媒を用いる場合には、官能化試剤に含まれる熱可塑性樹脂との反応性官能基が影響を受けにくい不活性な極性溶媒を選択することが好ましい。このような好ましい極性溶媒としては、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N-メチルピロリドン (NMP) 等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド (DMSO) のようなスルホキシド類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル類等が一般に用いられ、官能化試剤がカルボキシル基のような酸性基を持たない場合には更にピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン等のメチルピリジン類、2, 3-ジメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、3, 4-ジメチルピリジン等のジメチルピリジン類、N, N-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジエチルアミノピリジン等のジアルキルアミノピリジン類、キノリン、

【0033】イソキノリン等のキノリン類等の複素環式含窒素化合物も使用できる。これらのうち官能化試剤の導入効率の点で、DMF、DMAのようなアミド系溶剤、及びDMSOが好適に用いられる。これらの極性溶媒を用いると、層状珪酸塩の膨潤が起こり官能化試剤の導入効率が向上する場合があるが、過度に激しい条件、例えば150℃以上の高温での長時間の混合では反応性官能基の分解等の悪影響が見られる場合がある。通常は、混合温度を室温～120℃程度、反応時間を30分～48時間程度、好ましくは1時間～24時間程度とする。官能化試剤と層状珪酸塩の接触方法としては、極性溶媒中での攪拌翼による懸濁攪拌、無溶媒での各種ミル、各種ミキサー等による機械的攪拌混合、無溶媒含浸後のロールによる圧縮接触等が例示できる。なお、これら官能化試剤は単独でも2種以上を組み合わせても使用できる。

【0034】本発明における有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオンに代表されるものである。本発明における該オニウムイオン構造の役割は、負に帯電した珪酸塩層の層間に有機化合物を導入するためのものであって、その種類には特に制限はない。これらのうち入手容易性、安定性の観点からは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオンが好適である。

【0035】アンモニウムイオンとしては、ドデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、[PEG]アンモニウム（以下「PEG」はポリエチレングリコール鎖を表す）等の1級アン

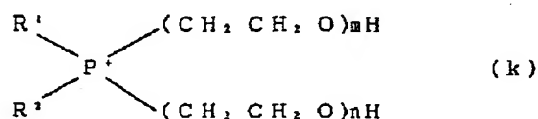
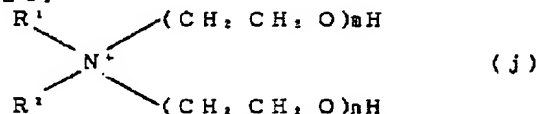
モニウム、メチルドデシルアンモニウム、ブチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム、メチル[PEG]アンモニウム、ドデシル[PEG]アンモニウム、ヘキサデシル[PEG]アンモニウム等の2級アンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム、ジフェニルドデシルアンモニウム、ジフェニルオクタデシルアンモニウム、ジメチル[PEG]アンモニウム、メチルドデシル[PEG]アンモニウム、メチルオクタデシル[PEG]アンモニウム、メチルビス[PEG]アンモニウム、ドデシルビス[PEG]アンモニウム、ヘキサデシルビス[PEG]アンモニウム等の3級アンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムテトラオクチルアンモニウム等の同一のアルキル基を有する4級アンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルエイコサニルアンモニウム、トリメチルオクタデセニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブチルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、トリテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、トリドデシルエチルアンモニウム等のトリアルキルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウ

ム、トリドデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する4級アンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム、下記式jで示される〔PEG〕含有4級アンモニウム(式j及び式k中、

【0036】R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は独立に炭素数18以下のアルキル基を表し、m, n>1なる整数であり、2<m+n<60、好ましくは10≤m+n<30である。)、具体的にはジメチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジエチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジブチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルエチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕アンモニウム等のジアルキルビス〔PEG〕アンモニウム等のイオンが、ホスホニウムイオンとしては、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等のアルキル4級ホスホニウム、前出の式kで表される〔PEG〕含有4級ホスホニウム、具体的にはジメチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジエチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジブチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルエチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕ホスホニウム等のジアルキルビス〔PEG〕ホスホニウム等のイオンが、複素芳香環由来のオニウムイオンとしては、ビリジニウム、メチルビリジニウム、ジメチルビリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム等のイオンが挙げられる。

【0037】

〔化4〕



【0038】これらの有機オニウムイオンのうち珪酸塩層間の疎水化に寄与する炭化水素構造の有効性の点から、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、ト

リエチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、

【0039】ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数12以上のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等の炭素数12以上のアルキル基を有する4級ホスホニウム等のイオンが好適に用いられる。中でも、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム等の炭素数16以上のアルキル基を1分子中に1つ有する4級アンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム等の炭素数14以上のアルキル基を1分子中に2つ有する4級アンモニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等の炭素数14以上のアルキル基を有する4級ホスホニウム等のイオンが本発明の樹脂組成物の粘性保持と入手容易性の観点から更に好適に用いられ、最も好適にはトリメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ジメチルジヘキサデシルアンモニウムイオン、ジメチルジオクタデシルアンモニウムイオン、トリブチルヘキサデシルホスホニウムイオン、トリブチルオクタデシルホスホニウムイオンが用いられる。また、樹脂マトリックスがポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂等の縮合系ポリマーの場合、樹脂マトリックスと有機オニウムイオンとの親和性の点からジメチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕アンモニウム等のジアルキルビス

〔PEG〕アンモニウムイオン、及びジメチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕ホスホニウム等のジアルキルビス〔PEG〕ホスホニウムイオン等の〔PEG〕含有有機オニウムイオンも好適に用いられる。なおこれらの有機オニウムイオンは、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。

【0040】本発明における反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物としては、該反応性官能基の層状珪酸塩への導入反応と、有機オニウムイオンと負の層格子および交換可能なカチオンを含有する粘土とのイオン交換反応の2種の反応を含む工程により製造され

る、層間に該オニウムイオンが挿入（インターカレーション）された化合物を意味する。該イオン交換反応は、例えば特公昭 6 1 - 5 4 9 2 号公報、特開昭 6 0 - 4 2 4 5 1 号公報等に記載された公知の方法に準じて行うことができ、その好ましい反応条件等は例えば特願平 5 - 2 4 5 1 9 9 号、特願平 5 - 2 4 5 2 0 0 号に記載された 4 級アンモニウムイオンの挿入の場合の反応及び精製方法が適用できる。

【0041】層間化合物中の有機オニウムイオンの量は、原料の層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し 0. 8 ~ 2. 0 当量の範囲であれば特に制限はないが、通常の反応条件では 1. 0 ~ 1. 3 当量程度となる。この量が 0. 8 当量よりも少ないと、マトリックス樹脂への分散性が低下し、2. 0 当量より多いと該オニウムイオン由来の遊離化合物が顕著となり、成形時の熱安定性低下、発煙、金型汚染、臭気等の原因となる場合がある。層間化合物の配合量は、熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 0. 1 ~ 3 0 重量部、より好ましくは 0. 1 ~ 2 0 重量部である。

【0042】層間化合物の水分量は、特にポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂のような縮合系樹脂をマトリックス樹脂とする場合の混合時の加水分解等の望ましくない副反応を低減するために、7 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下、最も好ましくは 3 重量%以下に制御することが望ましい。該水分量が 7 重量%を超えると縮合系樹脂の加水分解による分子量低下が顕著となり組成物の靱性が大きく低下する場合がある。

【0043】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、層間化合物を無機灰分量として通常 0. 1 ~ 2 0 重量%、靱性保持と補強効果発現の点から好ましくは 0. 3 ~ 8 重量%、さらに好ましくは 0. 3 ~ 5 重量%、延性発現の点で最も好ましくは 0. 3 ~ 4 重量%を含む。ここで無機灰分量とは、熱可塑性樹脂組成物の有機成分を 6 5 0 ℃の電気炉内で完全に焼失せしめた残渣の重量分率のことである。該無機灰分量が 0. 1 重量%未満の場合は機械的強度や弾性率の向上が顕著でなく、一方 2 0 重量%を超えると靱性低下が大きく、いずれの場合も好ましくない。またマスターバッチとしての使用においても、該無機灰分量が 2 0 重量%を超えると希釈混合時の層状珪酸塩の分散性が悪くなる場合があり好ましくない。なお、層間化合物を添加する場合は各々単独で用いてもよく併用してもよい。また、熱可塑性組成物をいわゆるマスターバッチとして配合して所定の無機灰分量に希釈混合することも可能であり、この場合の該組成物の好適な無機灰分量は 8 ~ 2 0 重量%、マスターバッチ使用の経済性の点から更に好ましくは 1 0 ~ 2 0 重量%である。

【0044】本発明においては、陽イオン交換能を持つ層状珪酸塩の層間陽イオンの有機オニウムイオンによる交換（有機オニウムイオンのインターカレーション）と

いう現象において、有機オニウムイオンの構造制御により層間の疎水性を変化させ、構造が制御された有機オニウムイオンのインターカレーションによる層間引力の低減と層間距離の増大の相乗効果により、熔融した熱可塑性樹脂中での機械的剪断力のような簡便な手段でもかなりの劈開分散が達成される。

【0045】しかも、表面シラノール基が存在する 1 : 1 型層状珪酸塩や  $-O-Si-O-$  結合で覆われた構造の 2 : 1 型層状珪酸塩等、一般に層状珪酸塩表面は比較的亲水的であるが、親油性マトリックス樹脂に対して、珪酸塩層へのマトリックス樹脂との反応点を導入することにより微分散と界面の接着性の向上が達成される。

【0046】マトリックス樹脂との反応性官能基を有する試剤を結合した層状珪酸塩に有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物は幅広い熱可塑性樹脂マトリックスに対し極めて優れた劈開分散性を有し、マトリックス樹脂の靱性を大きく損なうことなく極めて効率的に強度や剛性を向上させ、射出成形品において等方的に低い成形収縮率を発現し、しかも熔融粘度の上昇のない好ましい成形性を与えるものであり、特に透明なマトリックス樹脂においてはその透明性を良く保持することができる。

【0047】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有してなる熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物中の層状珪酸塩の無機灰分量が 0. 2 5 ~ 1 0 重量%である熱可塑性組成物における透明性は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ 3 mm の成形品に対する平行可視光線の平行透過率  $P$  (%) と無機灰分量  $A$  (重量%) との積が下記式  $a$

【0048】

【数 3】  $P \times A \geq 20 \cdots (a)$

を満たすものである。該平行透過率  $P$  は、3 mm の厚みに成形された組成物の厚み方向に入射した平行可視光線の強度に対する平行透過光線の強度の百分率で定義される。ここで、可視光線とは例えば理化学辞典第 3 版（岩波書店）に記載されている様に、波長の下限が 3 8 0 0 ~ 4 0 0 0 オングストローム、上限が 7 6 0 0 ~ 8 0 0 0 オングストローム程度の電磁波のことであり、平行透過光線とは熱可塑性樹脂組成物中で散乱されず厚み方向に平行なまま透過する光線のことである。

【0049】層状珪酸塩の分散粒径が可視光線の波長よりも小さい場合には、入射した可視光線の熱可塑性樹脂組成物中での散乱は実質的に起こらないと考えられるので、該平行透過率  $P$  は層状珪酸塩の分散の程度を規定する量である。更に詳しくは、層状珪酸塩の基本構造は、2 : 1 型層状珪酸塩の場合厚さが約 1 0 オングストローム、一辺の長さが通常 1 0 0 0 オングストローム程度の層であり、いずれも可視光線の波長よりも小さいことから、該平行透過率  $P$  は実質的には層の厚さ方向の重なり

の程度、即ち積層した構造の劈開の程度を規定する量とみなすことができる。

【0050】該平行透過率Pの測定に用いられる試料の成形方法には特に制限はないが、表面での入射光の散乱を最小限とするために表面は平滑である必要がある。従って好ましい成形方法は射出成形、熱プレス成形である。なお、該平行透過率Pの測定は精密に光度を測定できる装置によりなされる限り特に制限はないが、例えば市販の濁度計（ヘーズメーター）が使用できる。

【0051】本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有してなる熱可塑性樹脂組成物における層状珪酸塩としては前述した陽イオン交換性層状珪酸塩の他にタルク、カオリン、雲母等が使用できるが、樹脂組成物の透明性の点からその基本構造である層の一辺の長さが平均1200オングストローム以下、好ましくは1000オングストローム以下、更に好ましくは900オングストローム以下となる様に粉碎されていることが樹脂組成物の透明性の点で好ましい。ここで層状珪酸塩としては、芳香族ポリカーボネートと反応しうる反応性官能基を有し、反応性官能基が珪素原子を含む共有結合連鎖を介して層状珪酸塩に結合しているものが好ましく、また、陽イオン交換性層状珪酸塩であって、陽イオン交換性層状珪酸塩をホストとし、有機オニウムイオンをゲストとする層間化合物を形成していることが好ましい。層状珪酸塩を有機オニウムイオンとの層間化合物として使用する場合には陽イオン交換容量が70ミリ当量/100g以上であることが十分な透明性を発現する分散性の確保の点で望ましい。

【0052】芳香族ポリカーボネートと反応しうる反応性官能基を有し、反応性官能基が珪素原子を含む共有結合連鎖を介して層状珪酸塩に結合している層状珪酸塩は、反応性官能基を有する陽イオン交換性層状珪酸塩の製造方法と同様の方法で製造される。芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有してなる熱可塑性樹脂組成物は、層状珪酸塩を無機灰分量にして0.25~10重量%、透明性の点から好適には0.25~5重量%、更に好適には0.25~3重量%含むのが望ましい。この無機灰分量が0.25重量%に満たないと機械的強度、剛性の向上が十分でなくなる傾向があり、10重量%を超えると透明性が悪くなる傾向がある。なお、無機灰分量の定義は前述と同様である。

【0053】なお、層状珪酸塩の含有量、即ち無機灰分量Aの増加により熱可塑性樹脂組成物中での入射光の散乱の確率が増加するので、この時平行透過率Pは減少するものと考えられる。従って式aは無機灰分量にして0.25~10重量%の範囲において、無機灰分量が増加しても透明性が大きく損なわれないという本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有してなる熱可塑性樹脂組成物の特徴を示していると言える。

【0054】本発明において、層間化合物又は層状珪酸

塩と各種熱可塑性樹脂との混合方法には特に制限はないが、熱可塑性樹脂の熔融状態で機械的剪断下混合することが肝要であり、この範囲において任意の段階で添加できる。例えば、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂のような縮合系樹脂の場合、重合前の樹脂原料に添加し熔融重合進行とともに攪拌混合する方法、該熔融重合途中ないしは熔融重合後チップ化前に添加し攪拌混合する方法が可能である。また、一般的に重合終了後の粉体、フレーク、チップ等の任意の形態の熱可塑性樹脂に添加し押出機等の混練機にて熔融混合する方法も混合可能である。これらの方法の中では生産性、簡便性、汎用性から、重合終了後の任意の形態の熱可塑性樹脂と混練機により混合する方法が好ましい。中でも、剪断効率の高い二軸押出機の使用が好ましく、該層間化合物に含まれる水分を効率的に除去できるベント付き二軸押出機の使用が最適である。芳香族ポリカーボネート樹脂及び層状珪酸塩を含有してなる熱可塑性樹脂組成物における層状珪酸塩の分散方法においては、例えば有機オニウムイオンをインターカレーションした陽イオン交換能を有する層間化合物として熔融状態の芳香族ポリカーボネート樹脂と混合する方法が望ましく、層状珪酸塩にエポキシ基等の反応性官能基を導入しておくことが好ましい。

【0055】なお、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて必要に応じ常用の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、雲母等の無機粉体、各種可塑剤、安定剤、着色剤、難燃剤等を添加できる。

【0056】

【実施例】次に、本発明を、実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例の記載に限定されるものではない。

評価項目と測定方法

・引張試験：ASTM D-638によった。降伏強度（YSと略記、単位kg/cm<sup>2</sup>）、弾性率（TMと略記、単位kg/cm<sup>2</sup>）、破断伸び（UEと略記、単位%）を測定した。

・表面外観観察：目視評価により射出成形品の表面の平滑性を比較した。

・光線透過特性：日本電色工業株製濁度NDH-300Aにより、3mm厚の射出成形平板のヘーズ（濁度）、全光線透過率、平行光線透過率を測定した。

・成形収縮率：1mm厚のフィルムゲートの金型により平板（2mm厚×80mm角）を射出成形し、流動方向（MD）とMDと垂直方向（TD）の2方向の寸法を測定して求めた。

・熔融流動性：引張試験片射出成形時の最低充填射出圧（kg/cm<sup>2</sup>）より評価した。

・衝撃試験：ASTM D256により、1/8インチ

厚みのノッチ付き I Z D O 衝撃強度を測定した。

使用した層状珪酸塩

表一 2 に使用した市販の層状珪酸塩の名称、鉱物名、種類、メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換

表一 2

1) 単位：ミリ当量 / 1 0 0 g

名称	鉱物名	種類	CEC <sup>1)</sup>	メーカー
クニピア F	モンモリロナイト	天然	1 2 0	クニミネ工業 (株)
ME 1 0 0	膨潤性フッ素雲母	合成	8 0	コープケミカル (株)

#### 【 0 0 5 8 】 官能化試剤と層状珪酸塩の反応

市販の層状珪酸塩を窒素気流下 1 8 0 °C にて一昼夜乾燥したもの 1 0 0 g を、乾燥窒素置換したボールミル中に封入した。ここに 2 . 0 g の官能化試剤を乾燥アセトン 8 m l に溶解した溶液を 1 5 分かけて 5 回に分割して加え、密封して激しく攪拌混合した。該溶液を全量添加後さらに 2 0 分間攪拌混合を継続し、官能化試剤を反応させた層状珪酸塩を得た。官能化試剤には、反応性官能基としてエポキシ基を有するものとして 3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、アミノ基を有するものとして 3 - アミノプロピルトリエトキシシランを起用した。得られた粉体に対し、乾燥アセトンを用いて洗液に官能化試剤が混入しなくなるまで攪拌懸濁洗浄と濾過操作を繰り返し、8 0 °C にて一昼夜真空乾燥後、セイコー電子 (株) 製 T G - D T A (熱重量分析 - 示差熱分析) 装置 S S C - 5 2 0 0 H により、窒素気流下毎分 4 0 °C の速度にて 2 5 °C から 5 0 0 °C に昇温した場合の発生気体に、炭化水素成分、及び特にアミノシラン処理品の場合には窒素原子が検出されることから該官能化試剤が層状珪酸塩に共有結合しているものと推定した。更に、アミノシラン処理品の該洗浄乾燥物をエタノール中に攪拌懸濁させ、0 . 0 1 N の希塩酸で滴定したところアミノ基と考えられる変曲点が認められた。

#### 【 0 0 5 9 】 層間化合物の調製

層状珪酸塩又は官能化試剤を反応させた層状珪酸塩約 1 0 0 g を精秤後室温の水 1 0 リットルに攪拌分散して、均質な懸濁液を得た。ここに層状珪酸塩の C E C の 1 . 2 倍当量のオニウムイオンの塩酸塩を添加して 2 時間攪拌した。精製した沈降性の固体を濾別し、次いで 2 5 リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも 3 回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認した。得られた固体は 3 ~ 7 日の風乾後乳鉢で粉碎し、更に 5 0 °C の温風乾燥を 3 ~ 1 0 時間行い再度乳鉢で粉碎した。乾燥条件はゲストのオニウムイオンの種類により変動するが、最大粒径が 1 0 0 μ m 程度となることと、窒素気流下 1 2 0 °C で 1 時間保持した場合の熱重量減少で評価した残留水分量が 2 ~ 3 w t % となることを指標とした。オニウムイオンとしては、ジメチルジオクタデシルアン

容量 ( C E C と略記 ) 、メーカーを記載した。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

モニウム (  $\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$  と略記 ) 、トリメチルドデシルアンモニウム (  $\text{Me}_3\text{C}_{12}\text{N}^+$  と略記 ) 、トリブチルヘキサデシルホスホニウム (  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{P}^+$  と略記 ) 、1 2 - アミノドデカン酸アンモニウム ( 1 2 A D A と略記 ) の 3 種を用いた。

【 0 0 6 0 】 使用した熱可塑性樹脂

ナイロン 6 . . . ノバミッド 1 0 2 0 J ( 三菱化成 (株) 製、1 g / d l 濃度の濃硫酸溶液の 2 5 °C での相対粘度  $\eta_{rel} = 3 . 5$  )

ナイロン 6 6 . . . ザイテル F E 3 4 2 1 ( デュボン (株) 製、1 g / d l 濃度の濃硫酸溶液の 2 5 °C での相対粘度  $\eta_{rel} = 3 . 0$  )

芳香族非晶ナイロン ( A P A と略記 ) . . . ノバミッド X 2 1 ( 三菱化成 (株) 製、1 g / d l 濃度の濃硫酸溶液の 2 5 °C での相対粘度  $\eta_{rel} = 2 . 0$  なるイソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミンからなるポリアミド樹脂)

ポリブチレンテレフタレート ( P B T と略記 ) . . . . . ノバドワール 5 0 2 0 ( 三菱化成 (株) 製、1 g / d l 濃度のフェノール / 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン ( 重量比 1 : 1 ) 混合溶液の 3 0 °C での極限粘度  $[\eta] = 1 . 2 (\text{dl/g})$ 、但しハギンズ定数は 0 . 33 とした。)

【 0 0 6 1 】 ポリフェニレンスルフィド ( P P S と略記 ) . . . . . ライトン E 0 7 8 0 ( 東レ・フィリップス (株) 製、GPC による重量平均分子量  $M_w = 223,000$  )

ポリフェニレンエーテル ( P P E と略記 ) . . . . . G E M ポリマー (株) 製 P P E ( 0 . 6 g / d l 濃度のクロロホルム溶液の 2 5 °C での極限粘度  $[\eta] = 0 . 47 (\text{dl/g})$ 、但しハギンズ定数は 0 . 30 とした。)

エチレン - ブテン共重合体 ( E B R と略記 ) . . . . . A S T M D 1 2 3 8 規格による 1 9 0 °C、2 . 1 6 k g / c m<sup>2</sup> 荷重におけるメルトインデックスが 4 . 0、密度が 0 . 8 8 のものを使用した。

無水マレイン酸をグラフトした E B R ( M E B R と略記 ) . . . . . 上記 E B R に無水マレイン酸をグラフトしたものを用いた。無水マレイン酸のグラフト量は 0 . 45 重量 %、上記メルトインデックスは 1 . 9、密度は 0 . 89 であつた。

芳香族ポリカーボネート（PCと略記）・・・ノバレックス 7025PJ（三菱化成（株）製、GPCによる重量平均分子量  $M_w = 45,000$ ）

【0062】〔実施例 1～3 及び 6～7〕表一 4 に示す官能化試剤を反応させ有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物（表一 4 に層状珪酸塩の名称、オニウムイオン種、及び官能化試剤の反応性官能基を記した）とナイロン 6 とを、東芝機械株製の二軸押出機 TEM 35B によりバレル温度設定 280℃、スクリュ回転数 150rpm の条件でベントを使用しながら溶融混練しチップ化した。得られたチップは 120℃での真空乾燥（一昼夜）後、日本製鋼所株製の射出成形機 J 28SA により、バレル温度 280℃、金型表面実測温度 85℃、射出／冷却＝10／10 秒、射出速度最大の条件で成形し、引張試験片、曲げ試験片、3mm 厚平板をそれぞれ得た。無機灰分量は、成形片約 1.5g を精秤し、650℃の電気炉内で完全に有機物を焼失せしめた残渣の重量分率を採用し、表一 4 に灰分量として記した。

【0063】〔実施例 4～5〕表一 4 に示した官能化試剤を反応させ 12-アミノドデカン酸アンモニウムイオンをインターカレーションした層間化合物を、ε-カプロラクタム／6-アミノカプロン酸＝9／1（重量比）

表一 3

樹脂	混練温度 (℃)	成形条件		
		バレル温度 (℃)	金型表面 実測温度 (℃)	射出／冷却 (秒)
ナイロン 66	280	280	85	10／10
APA	270	260	95	20／20
PBT	260	250	88	10／10
PPS	310	300	137	20／30
PPE	310	315	102	15／15
MEBR	200	200	30	15／15

【0066】〔比較例 1〕ナイロン 6 のみを実施例 1 と同様溶融押出し、同様の評価を行った。

【比較例 2】実施例 1 において、官能化試剤によるクニピア F の処理を行わない他は、実施例 1 と同様に行った。

【0067】〔比較例 3〕実施例 4 において、官能化試剤による層状珪酸塩の処理を行わない他は、実施例 4 と同様に行った。ナイロン 6 成分の数平均重合度は 200 であった。

【比較例 4】実施例 1 において、有機オニウムイオンのインターカレーションを行わない他は、実施例 1 と同様に行った。

【0068】〔比較例 5〕実施例 7 において、官能化試剤による ME 100 の処理を行わない他は、実施例 7 と

の混合物に対し混合した。次いで、反応器に仕込み窒素置換後 100℃に昇温融解し攪拌を 30 分間行い層間化合物を分散させた。その後 250℃に昇温し大気圧で 2 時間反応後、50 Torr まで減圧して重合を完了した。減圧時間は延べ 2 時間であった。生成した組成物は剪断速度の低い状態では非常に溶融粘度が高く、反応器からの通常の抜き出し作業が困難であった。こうして得た組成物の粉碎物を熱水抽出し水溶性成分を除去後、真空乾燥（120℃、16 時間）して射出成形に供し実施例 1 と同様の評価を行った。また、m-クレゾール／クロロホルム＝3／7（重量比）の混合溶媒を展開液とした 40℃のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（カラム：東ソー株製 PL-gel 10μm MIXED）によれば、ナイロン 6 成分の数平均重合度は 200 であった。

【0064】〔実施例 8～16〕実施例 1 同様の実験を表一 4 に示した各種熱可塑性樹脂について行った。但し、混練温度、成形条件は下記の表一 3 の通りである（射出速度は最大とした）。また、PPE と MEBR の系は、ヘーズと全光線透過率も測定した。

【0065】

【表 3】

同様に行った。

【比較例 6, 8, 10, 13, 15, 17】実施例 8, 9, 10, 12, 14, 16 において、層間化合物を用いず、熱可塑性樹脂のみをそれぞれ同様に溶融押出し、同様の評価を行った。

【0069】〔比較例 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18〕実施例 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16 において、官能化試剤による層状珪酸塩の処理を行わない他はそれぞれ同様に行った。

【0070】〔比較例 19〕実施例 16 において、MEBR の代わりに無水マレイン酸をグラフトしていない EBR を使用し同様の実験を行った。実施例 1～16 の評価結果は表一 4 に、また比較例 1～19 の評価結果は表 5 に示した。

【 0 0 7 1 】

【 表 4 】

表 - 4

実験 番号	熱可塑性 樹脂	層状 珪酸塩	オニウム イオン	反応性 官能基	層間化合物 の配合量 <sup>a)</sup> (重量部)	灰分量 (wt%)	TM (kg/cm <sup>2</sup> )	YS (kg/cm <sup>2</sup> )	UE (%)	η <sub>sp</sub> (%)	全光線 透過率 (%)	表面 外観
実施例 1	ナイロン 6	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.20	37200	920	150	---	---	光沢アリ
実施例 2	ナイロン 6	クニピア F	Me <sub>3</sub> C <sub>12</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.18	36800	916	121	---	---	光沢アリ
実施例 3	ナイロン 6	クニピア F	Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> P <sup>+</sup>	エポキシ	2.1	1.22	37100	920	118	---	---	光沢アリ
実施例 4	ナイロン 6	クニピア F	12ADA <sup>+</sup>	エポキシ	1.8	1.25	37200	921	78	---	---	光沢アリ
実施例 5	ナイロン 6	クニピア F	12ADA <sup>+</sup>	アミノ	1.8	1.10	36800	915	91	---	---	光沢アリ
実施例 6	ナイロン 6	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.21	37800	922	142	---	---	光沢アリ
実施例 7	ナイロン 6	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	0.25	0.14	29600	830	176	---	---	光沢アリ
実施例 8	ナイロン 66	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.7	1.53	36800	891	55	---	---	光沢アリ
実施例 9	APA	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.5	1.44	33000	1020	115	---	---	光沢アリ
実施例 10	PBT	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	1.9	1.14	28500	555	75	---	---	光沢アリ
実施例 11	PBT	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	0.2	0.12	25300	528	188	---	---	光沢アリ
実施例 12	PPS	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.20	42200	893	9	---	---	光沢アリ
実施例 13	PPS	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	アミノ	2.0	1.15	41800	885	8	---	---	光沢アリ
実施例 14	PPB	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.21	25600	753	85	16	37	光沢アリ
実施例 15	PPB	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	エポキシ	2.0	1.18	26000	756	92	17	38	光沢アリ
実施例 16	MBBR	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	アミノ	2.0	1.25	333	74a)	>300	37	49	光沢アリ

a) 引張試験での伸びが 300% の時の引張強度。

\*) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対する配合量。

【 0 0 7 2 】

【 表 5 】

表 - 5

実験 番号	熱可塑性 樹脂	層状 珪酸塩	オニウム イオン	反応性 官能基	灰分量 (wt%)	TM (kg/cm <sup>2</sup> )	YS (kg/cm <sup>2</sup> )	UE (%)	η <sub>sp</sub> (%)	全光線 透過率 (%)	表面 外観
比較例 1	ナイロン 6	---	---	---	0.00	28600	823	181	---	---	光沢アリ
比較例 2	ナイロン 6	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.16	37100	914	33	---	---	光沢アリ
比較例 3	ナイロン 6	クニピア F	12ADA <sup>+</sup>	---	1.16	36800	917	29	---	---	光沢アリ
比較例 4	ナイロン 6	クニピア F	---	エポキシ	1.25	30100	830	55	---	---	粒子アリ
比較例 5	ナイロン 6	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	0.17	29600	830	122	---	---	光沢アリ
比較例 6	ナイロン 66	---	---	---	0.00	29200	833	64	---	---	光沢アリ
比較例 7	ナイロン 66	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.51	36670	886	20	---	---	光沢アリ
比較例 8	APA	---	---	---	0.00	29200	975	114	---	---	光沢アリ
比較例 9	APA	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.40	32800	1018	74	---	---	光沢アリ
比較例 10	PBT	---	---	---	0.00	24300	520	>200	---	---	光沢アリ
比較例 11	PBT	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.11	25500	544	35	---	---	光沢アリ
比較例 12	PBT	MB100	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	0.11	25100	525	138	---	---	光沢アリ
比較例 13	PPS	---	---	---	0.00	37500	850	11	---	---	光沢アリ
比較例 14	PPS	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.26	40600	865	8	---	---	光沢アリ
比較例 15	PPE	---	---	---	0.00	23400	744	46	16	39	光沢アリ
比較例 16	PPE	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.25	25800	751	72	34	27	光沢アリ
比較例 17	MBBR	---	---	---	0.00	263	52 <sup>a)</sup>	>300	23	76	光沢アリ
比較例 18	MBBR	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	---	1.19	322	59 <sup>a)</sup>	>300	48	33	光沢アリ
比較例 19	EBR	クニピア F	Me <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	アミノ	1.20	320	58 <sup>a)</sup>	>300	50	32	粒子アリ

a) 引張試験での伸びが 300% の時の引張強度。

【 0 0 7 3 】 【 実施例 17 ~ 21 】 反応性官能基としてエポキシ基を導入したクニピア F に Me<sub>2</sub>(C<sub>18</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup> をインターカレーションした層間化合物を、東芝機械株製の二軸押出機 TEM 35 B によりバレル温度設定 290℃、スクリュ回転数 150 r p m の条件でペントを使用しながら PC と熔融混練しチップ化した。得られたチップは 120℃ で真空乾燥（一昼夜）後、日本製鋼所株製の射

出成形機 J 28 S A により、バレル温度 280℃、金型表面実測温度 98℃、射出／冷却 = 15 / 15 秒、射出速度最大の条件で成形し、引張試験片、曲げ試験片、3 mm 厚平板をそれぞれ得た。無機灰分量は、実施例 1 と同様に求めた。

【 0 0 7 4 】 【 比較例 20 ~ 22 】 実施例 17 ~ 21 において、エポキシシランによるクニピア F の処理を行わ



ない以外はそれぞれ実施例 17～21 と同様に行った。  
 【比較例 23】実施例 18 において、 $\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$  のインターカレーションを行わない以外は実施例 18 と同様に行った。

【0075】【比較例 24】実施例 18 において、層間化合物の代わりに未処理のクニピア F を用いる以外は実施例 18 と同様に行った。

【比較例 25】PC のみを実施例 17 と同様溶融押出  
 表-6

し、同様の評価を行った。実施例 17～21 及び比較例 20～25 の評価結果は表-6 に示した。また、実施例 18、比較例 21、及び比較例 25 については、GPC による重量平均分子量、引張試験片射出成形の際の最低充填射出圧、及び成形収縮率を測定し、これらの結果を表-7 に示した。

【0076】

【表 6】

実験 番号	層状 珪酸塩	オニウム イオン	反応性 官能基	層間化合物 の配合量*) (重量部)	灰分量 (wt%)	TM (kg/cm <sup>2</sup> )	YS (kg/cm <sup>2</sup> )	UE (%)	Pa) (%)	P× 配分量	表面 外観
実施例17	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	0.5	0.29	21100	610	130	87	24.4	光沢アリ
実施例18	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	2.2	1.35	23900	630	118	30	40.5	光沢アリ
実施例19	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	18.3	9.68	45800	---b)	3	2.1	20.3	光沢アリ
実施例20	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	0.2	0.11	20800	600	130	89	9.8	光沢アリ
実施例21	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	25.0	11.7	48000	---b)	2	0.95	11.1	光沢アリ
比較例20	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	----	0.6	0.35	21000	610	117	55	19.3	光沢アリ
比較例21	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	----	2.2	1.34	23300	629	88	14	18.8	光沢アリ
比較例22	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	----	18.3	9.29	44100	---b)	2	0.55	5.1	光沢アリ
比較例23	クニピアF	----	エポキシ	1.3	1.28	20500	603	72	8.7	11.1	光沢アリ
比較例24	クニピアF	----	----	1.3	1.30	20500	602	78	10.1	13.1	光沢アリ
比較例25	----	----	----	0	0.00	20000	589	132	89	0.0	光沢アリ

a) 3 mm 厚の平板の平行光線透過率。

b) 降伏せず。

\*) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対する配合量。

【0077】

【表 7】

表-7

実験番号	重量平均分子量 Mw	最低充填射出圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	成形収縮率 (%)	
			MD	TD
実施例18	44500	900	0.39	0.40
比較例21	41400	900	0.40	0.40
比較例25	45000	1500	0.50	0.64

【0078】【実施例 22】実施例 1 と同様の溶融混練を、無機灰分量 20 wt % を目標に行った。こうして得たチップを 120℃ で真空乾燥（一昼夜）後、成形品の無機灰分量が 2 wt % となる様、乾燥したナイロン 6 のチップと混合（ドライブレンド）し、実施例 1 と同様の成形及び評価を行った。

表-8

実験 番号	熱可塑性 樹脂	層状 珪酸塩	オニウム イオン	反応性 官能基	灰分量 (wt%)	TM (kg/cm <sup>2</sup> )	UE (%)	表面 外観
実施例22	ナイロン6	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	エポキシ	19.7	41400	38	光沢アリ
比較例26	ナイロン6	クニピアF	$\text{Me}_2(\text{C}_{18})_2\text{N}^+$	----	19.8	41000	9	〃

【0079】【比較例 26】実施例 22 において、エポキシシランによるクニピア F の処理を行わずに同様の実験を行った。実施例 22 と比較例 26 の評価結果は表-8 に示した。

【0080】

【表 8】

【0081】

【表 9】



表-9

実験番号	I Z O D 衝撃強度 (ノッチ付き 1/8 インチ厚み) (kgcm/cm)
実施例17	84
比較例20	18
比較例25	90

【0082】表-4 及び表-5 より、マトリックス樹脂と反応性のある官能基を結合した層状珪酸塩に有機オニウムイオンをインターカレーションした層間化合物を用いると、官能基を結合しない場合に比べ、樹脂組成物の強度や剛性と靱性とのバランスが改良され、成形体に透明性のある場合、その透明性が良く保持されることもわかる。また表-7 より、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熔融流動性、及び成形収縮率が改善され、優れた成形性を有することもわかる。更に、表-8 の様に無機灰分量の大きい本発明の熱可塑性樹脂組成物は、層状珪酸塩のマスターバッチとしても優れることがわかる。

【0083】また表-7 より、芳香族ポリカーボネートをマトリックス樹脂とする本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば何の処理も施さない無機粉体を添加する汎用的な手法（比較例24）やシランカップリング剤によりマトリックス樹脂との濡れ性を改良する従来技術（比較例23）に比べ、同等の無機灰分量でもはるかに優れた透明性を有することがわかる。更に、芳香族ポリカーボ

ネートをマトリックス樹脂とする本発明の熱可塑性樹脂組成物は、優れた耐衝撃性を有することが表-9 よりわかる。

#### 【0084】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、強度や剛性に優れ、靱性を損なわず、かつ比重の増加が少なく、良好な成形表面性や熔融流動性、低い成形収縮率のような優れた成形性を有する。また、特に芳香族ポリカーボネート樹脂に代表される透明な熱可塑性樹脂をマトリックスとした場合、優れた透明性を維持する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熔融混練機のような汎用的な設備で幅広い熱可塑性樹脂マトリックスにおいて容易に製造可能であり、低比重、良好な表面外観と熔融流動性、高強度、高剛性、高靱性、低成形収縮率、ガスバリアー性、良好な透明性等の特徴を生かして、様々な機械部品、自動車部品、電気電子部品、シート、フィルム、包材等に応用できる。